

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 10-317110

(43)Date of publication of application : 02.12.1998

---

(51)Int.Cl. C22C 38/00  
C22C 33/04  
H01F 1/053  
// C22C 33/02

---

(21)Application number : 10-082666

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD  
SUMITOMO SPECIAL METALS  
CO LTD  
SUMIKIN MORIKOOPU KK

(22)Date of filing : 13.03.1998

(72)Inventor : YAMAMOTO SUKEYOSHI  
MAEDA HISASHI  
TOKUHARA HIROKI  
ISHIGAKI NAOYUKI  
NISHIO KOJI  
NAKAMURA MASARU

---

(30)PriorityPriority number : 09 82241 Priority date : 14.03.1997 Priority country : JP

---

**(54) RAW MATERIAL ALLOY FOR RARE EARTH MAGNET AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a raw material powder for magnet excellent in a magnetic property by forming a low heat conduction layer on a roll surface so as to suppress the generation of a fine chill crystal structure in a solidified raw material for magnet when producing a raw material for a R-T-B magnet by a rapid solidifying method by using a cooling roll.

**SOLUTION:** When producing a raw material for a R-T-B magnet, a molten metal of the alloy is rapidly cooled/solidified in an inert gas atmosphere of Ar, etc., or a vacuum with a twin roll method, etc., to be pulverized. In this case, a surface layer of 0.1-10 mm thickness, which is made of a material having a low coefficient of heat conduction of Ni, Cr, alumina, etc., is formed on a surface of a rapid cooling roll, which is made of a material having a good coefficient of heat conduction of Cu, etc. Due to presence of the surface layer, the generation of a fine chill crystal is suppressed to a structure of the R-T-B alloy to be cooled/solidified. By setting its generation rate to  $\leq 5\%$ , a magnetic property of the R-T-B magnet, which is obtained by crushing the alloy and forming/sintering, is improved.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 21.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-317110

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号

C 2 2 C 38/00

3 0 3

33/04

H 0 1 F 1/053

// C 2 2 C 33/02

F I

C 2 2 C 38/00

3 0 3 D

33/04

Z

33/02

J

H 0 1 F 1/04

H

審査請求 未請求 請求項の数 3 / F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-82666

(22) 出願日 平成10年(1998)3月13日

(31) 優先権主張番号 特願平9-82241

(32) 優先日 平9(1997)3月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(71) 出願人 394014593

住金モリコープ株式会社

東京都千代田区大手町1丁目1番3号

(72) 発明者 山本 祐義

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 押田 良久

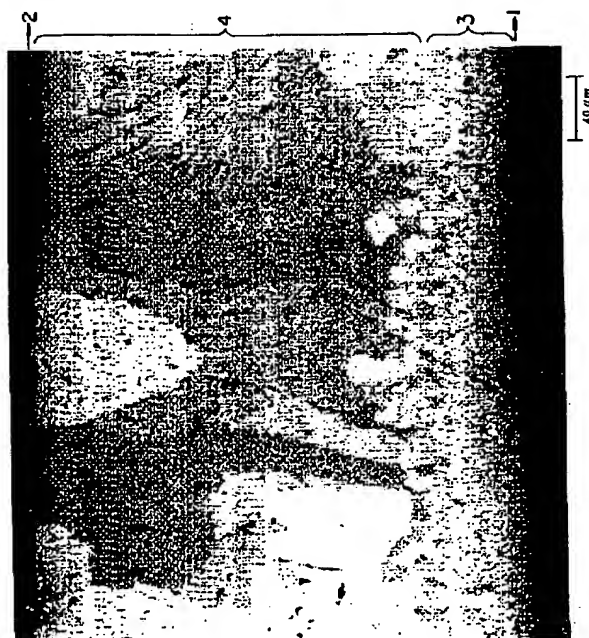
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類系磁石用原料合金とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 冷却用ロールを用いた急冷凝固法により製造されるR-T-B系磁石用原料合金において、その粉碎時に粒径1  $\mu$ m以下の微細粉の発生を低減が可能な当該原料合金並びにその製造方法の提供。

【解決手段】 冷却用ロール表面に基材よりも熱伝導率の小さな材料による特定厚みの表面層を設けて緩冷却化を図ることにより、微細なチル晶組織3の生成を抑制でき、断面組織における面積比で5%以下で、且つ残部が均一な柱状晶組織4を有することを特徴とし、その結果、粉碎工程での微粉末の生成を防止して良好な粒度分布の成形用粉末を得ることを可能にした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 冷却用ロールを用いた急冷凝固法により製造される R-T-B 系磁石用原料合金であり、該原料合金のロール面に接触した薄帯表面近傍に生成する微細なチル晶組織の断面組織全体に占める面積比率（チル晶組織の平均生成比率）が 5% 以下である希土類系磁石用原料合金。

【請求項 2】 R-T-B 系合金溶湯を冷却用ロールにて急冷凝固させて合金薄帯を得る希土類系磁石用原料合金の製造方法において、冷却用ロールの溶湯冷却面にロール基材よりも熱伝導率の小さい材料からなる表面層を少なくとも 0.1 mm を超える厚みで形成し、異材質表面層による緩冷却化を施して急冷凝固する希土類系磁石用原料合金の製造方法。

【請求項 3】 請求項 2 において、表面層厚みが 0.1 mm を超え、10 mm 以下である希土類系磁石用原料合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、冷却用ロールを用いた急冷凝固法により製造される種々組成の R-T-B 系磁石用原料合金の製造に係り、ロール表面に基材よりも熱伝導率の小さな材料による特定厚みの表面層を設けて緩冷却化し、得られる合金薄片のロール面側表面近傍に生成する微細なチル晶組織の量を少なく、すなわち、微細なチル晶組織の合金薄片の厚み断面に占める割合を 5% 以下となすことにより、合金薄片の微粉砕時に発生する微細粉末を減少させ、所定の粒度分布からなり磁気特性の向上が期待できる磁石用合金粉末の製造を可能にした、希土類系磁石用原料合金とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、高性能な希土類（R）系焼結磁石である Nd-Fe-B 系焼結磁石は様々な分野で使用されている。例えば、ハードディスク装置など電子機器の内部に組み込まれるモーターをはじめ核磁気共鳴断層撮影装置（MRI）のような医療機器の磁界発生源などに、その需要は拡大するとともに、更なる高性能化の要求も増大している。かかる背景の中で、磁石特性の向上を目的とした原料合金の製造技術とそれによる原料合金に関しいくつかの提案がなされている。

【0003】 当初は、溶湯を鋳型に鋳込んだインゴットを粉砕、焼結して磁石を製造していたが、インゴット外周部と中心部では組織が著しく異なること、結晶粒が粗大であること及び粗大な Fe が析出する等の問題があった。鋳造インゴットを粉砕して得た原料合金を用いて磁石化した場合、磁石粒子間及び磁石粒子内の希土類元素に不都合な偏在があり、磁石特性を劣化させるとともに、製造面でも焼結性、粉砕性、及び原料歩留まりを悪化させていた。

【0004】 かかる問題に対する解決策として、急冷ロ

ールを用いた急冷凝固法に関するいくつかの提案がなされている。特開昭 60-89546 号では急冷することにより 5  $\mu$ m 以下の正方晶組織を得ることにより優れた保磁力を持つ磁石を製作することができるとしている。また、特開昭 63-317643 号では、急冷ロールを用いて得られる原料合金の柱状晶結晶粒径、鋳造板厚を規定して、得られる磁石の高性能化を図った製造方法が提案されている。

【0005】 特開平 5-222488 号、特開平 5-295490 号及び特開平 7-66022 号には、急冷ロールによる製造条件、すなわち冷却速度、過冷度、冷却方向等を規定して適正な柱状組織を得ようとした製造方法が提案されている。

【0006】 さらに、特開平 4-55042 号、特開平 5-135919 号では、ロール外周部に Cr メッキ層を 10~100  $\mu$ m で被覆してロールの耐久性を改善するとともに、適正な結晶粒径をより得やすくしようとした製造方法が提案されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 一方、R-T-B 系焼結磁石の磁気特性の向上を考えると、鋳造インゴットを粉砕して得た場合も急冷ロールを用いて得られる薄帯合金を粉砕した原料合金を用いる場合も、粉砕時に発生する粒径 1  $\mu$ m 以下の微細粉は、酸化されやすくまた結晶粒径より小さいことにより磁石特性を悪化させ、原料歩留まりの低下をもたらすことが指摘されている。

【0008】 前述の冷却用ロールを用いた急冷凝固法により製造される R-T-B 系磁石用原料合金は、いずれも磁石の高性能化を図ることができるが、粉砕時に粒径 1  $\mu$ m 以下の微細粉の発生を防止することはできないものであった。さらなる磁石特性の向上には微細粉の除去が必要となるが、容易なことではなく、粉砕時に微細粉の発生が少ない原料合金が求められている。

【0009】 この発明は、冷却用ロールを用いた急冷凝固法により製造される R-T-B 系磁石用原料合金において、その粉砕時に粒径 1  $\mu$ m 以下の微細粉の発生の低減が可能な当該原料合金並びにその製造方法の提供を目的としている。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、急冷凝固法による希土類系薄帯合金の粉砕時における粒径 1  $\mu$ m 以下の微細粉の発生を解決するために、R-T-B 系合金磁石用原料合金の急冷凝固組織を調査した結果、粉砕工程時に微細粉発生の要因として、ロール急冷による急冷時、主として鋳造片のロールと接触する側に図 1 及び図 2 に示すような等軸微細なチル晶組織が生成されており、この微細チル晶が粉砕工程において微細粉末を生成することを知見した。

【0011】 そこで、発明者らは、粉砕時の微細粉発生の原因である、ロールと接触する側に生成される微細チ

ル晶組織の生成防止を図るために種々検討を重ねた結果、次の1)～9)の点に着目し、この発明を完成させた。

【0012】1) 従来、一般的に用いられている冷却ロールの材質は純銅またはこれに近い銅合金であり、熱伝導率が高い。

2) 鋳片の断面凝固組織のうち、ロール表面近傍領域においては凝固時の冷却速度が大きいために、過冷度も大きく、凝固の核生成速度が大きい。

3) 急冷凝固鋳片の断面組織のうち、核生成速度の大きいロール面側近傍領域には、微細なチル晶組織が生成しやすい。

4) 微細なチル晶組織の生成を防止するためにはロールの冷却面における材質を銅又は銅合金と比較して熱伝導率の低い材質に変更することが効果的である。

5) 一方、冷却用ロールそのものの材質を全て一様に熱伝導率の低いものに変更することは水冷によるロールの冷却効率の観点から望ましくない。

6) そこで、銅ロールの表面部分の材質のみを熱伝導率の低い材質に変更する、すなわち、表面改質による緩冷却化が効果的である。

7) 6)の方法によって製造される希土類系磁石原料合金の凝固組織においては、チル晶の生成率が低く、ロール面側から自由表面側に向かって均一な柱状晶組織を生成している。

8) 6)の方法によって微粉末の生成が抑制され、粉碎工程における歩留まりが改善され、また均一な粒度分布が得られる。

9) 6)の方法によって製造される希土類系磁石用原料合金を粉碎、成型、焼結して得られる焼結磁石は良好な磁気特性を有する。

【0013】すなわち、この発明は、冷却用ロールを用いた急冷凝固法により製造されるR-T-B系磁石用原料合金であり、該原料合金のロール面に接触した薄帯表面近傍に生成する微細なチル晶組織の断面組織全体に占める面積比率(チル晶組織の平均生成比率)が5%以下である希土類系磁石用原料合金である。

【0014】また、この発明は、R-T-B系合金溶湯を冷却用ロールにて急冷凝固させて合金薄帯を得る希土類系磁石用原料合金の製造方法において、冷却用ロールの溶湯冷却面にロール基材よりも熱伝導率の小さい材料からなる表面層を少なくとも0.1mmを超える厚みで形成し、異材質表面層による緩冷却化を施して急冷凝固する希土類系磁石用原料合金の製造方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】この発明により製造されるR-T-B系磁石用原料合金の組成は、希土類元素(R)、遷移金属元素(T)およびBを主成分とし、適宜選定される種々の添加元素、その他に溶製上不可避免的な不純物元素により構成されるものである。これは、この発明によ

る永久磁石を優れた磁気特性を示す $R_2T_{14}B_1$ の原子比からなる正方晶の主磁性相と粒界に偏析して焼結工程において液相焼結を促進する役割を果たすRに富んだRリッチ相の2相でもって構成させるためである。

【0016】Rは、具体的には、Ndを主成分とし、PrやDy等の希土類元素を含有してもよく、その組成範囲(Rの合計)は10原子%～30原子%が望ましい。10原子%未満では十分な保磁力(IHc)が得られず、また30原子%超えると十分な残留磁束密度(B<sub>r</sub>)が得られないからである。さらに望ましいRの範囲は、12～15原子%である。

【0017】Tは、具体的にはFeを主成分とし、Coを含有してもよく、その組成範囲は、42原子%～88原子%である。42原子%未満では十分な残留磁束密度が得られず、また88原子%超えると十分な保磁力が得られないからである。さらに望ましいTの範囲は、77～84原子%である。Coによる置換は永久磁石の耐熱性および耐食性向上に効果的である。

【0018】Bの組成範囲は、2原子%～28原子%である。2原子%未満では十分な保磁力が得られず、また28原子%超えると十分な残留磁束密度B<sub>r</sub>が得られないからである。さらに望ましいTの範囲は、4～8原子%である。

【0019】さらに、前記R、B、Fe合金あるいはCoを含有するR-Fe-B合金に、9.5原子%以下のAl、4.5原子%以下のTi、9.5原子%以下のV、8.5原子%以下のCr、8.0原子%以下のMn、5原子%以下のBi、12.5原子%以下のNb、10.5原子%以下のTa、9.5原子%以下のMo、9.5原子%以下のW、2.5原子%以下のSb、7原子%以下のGe、3.5原子%以下のSn、5.5原子%以下のZr、5.5原子%以下のHfのうち少なくとも1種添加含有させることにより、永久磁石合金の高保磁力が可能になる。この発明のR-Fe-B系永久磁石において、結晶層は主層が正方晶であることが不可欠であり、特に、微細で均一な合金粉末を得て、すぐれた磁気特性を有する焼結永久磁石を作製するのに効果的である。

【0020】この発明は、上述の組成になるように配合した合金溶湯を、常法に従ってArガスのような不活性雰囲気中あるいは真空中において、急冷ロールを用いて急冷凝固させてR-T-B系磁石用原料合金を製造するに際して、特に冷却用ロールの溶湯接触面を表面改質することにより緩冷却化を図ることを特徴としている。その理由は、後の粉碎工程において微粉末を生成する要因となる微細なチル晶組織の生成を抑制するためである。

【0021】すなわち、急冷ロール本体に銅や銅合金のような熱伝導率の高い材料を用いることが多いが、溶湯の冷却効果が過大となり、鋳片のロール面側近傍に等軸微細なチル晶組織が生成しやすいが、ロールの表面にロ

ール材質よりも熱伝導率の低い材料でもって表面改質を施すことによって微細なチル晶の生成を抑制することができる。

【0022】冷却用ロールの表面層の材料としては、Ni、Mo、Cr、WC-Co、アルミナ、TiN、SiC、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ジルコニア、Ni-50Cr、Co-23Cr-12Al-0.5Y、Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5T、Ni-22Cr-10Al-1Y、Co-28Cr-4W-3Fe-1C、Co-28Mo-17Cr-3Si、WC-27NiCr、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5ZrO<sub>2</sub>-2TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.2Si、ZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>-2.5MgO、WC-14CoCr、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-2.5NiCr、ZrO<sub>2</sub>-3.3SiO<sub>2</sub>、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、TiC、ZrC、ZrB<sub>2</sub>が効果的であり、もちろん、これらの材質を積層して複合的に用いてもよい。これらの材質が効果的な理由は、いずれの材質も銅や銅ベリリウムなどの銅を主成分とする合金に比較して熱伝導率が低いため、緩冷却化の効果が得られやすいからである。

【0023】Niおよび/またはCrによる表面改質にはメッキ法が望ましい。また、Mo、WC-Co、アルミナ、TiN、SiC、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ジルコニア、Ni-50Cr、Co-23Cr-12Al-0.5Y、Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5T、Ni-22Cr-10Al-1Y、Co-28Cr-4W-3Fe-1C、Co-28Mo-17Cr-3Si、WC-27NiCr、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5ZrO<sub>2</sub>-2TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.2Si、ZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>-2.5MgO、WC-14CoCr、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-2.5NiCr、ZrO<sub>2</sub>-3.3SiO<sub>2</sub>、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、TiC、ZrC、ZrB<sub>2</sub>による表面改質には溶射が望ましい。その理由は、ロール本体との材質との密着性に優れるために熱伝達が良好であるためである。

【0024】また、これらの表面層は複合的に用いてもよい。すなわち、例えば、ロール面にNi、MoまたはCrを単独であるいは複合的にメッキした後に、さらにその表面に、WC-Co、アルミナ、TiN、SiC、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ジルコニア、Ni-50Cr、Co-23Cr-12Al-0.5Y、Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y、Ni-22Cr-10Al-1Y、Co-28Cr-4W-3Fe-1C、Co-28Mo-17Cr-3Si、WC-27NiCr、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5ZrO<sub>2</sub>-2TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.2Si、ZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>-2.5MgO、WC-14CoCr、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-2.5NiCr、ZrO<sub>2</sub>-3.3SiO<sub>2</sub>、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、TiC、ZrC、ZrB<sub>2</sub>を単独であるいは複合的に溶射してもよい。また、金属の複合溶射も効果的である。たとえば、W-Cu、Fe-Ni-Cuをそれぞれ複合溶射しても

よい。さらに、金属とセラミックスの複合溶射を施してもよい。たとえば、SiCとNiをダブルトーチを用いて複合溶射してもよく、この場合には溶射後の緻密化処理として熱間静水圧プレス(Hot Isostatic Pressing; HIP)を施すことが好ましい。

【0025】冷却用ロールの表面層の厚みとしては、0.1mm以上、10mm以下の範囲が望ましい。0.1mm以下では合金鑄片の緩冷却化を十分に実現することができず、チル晶が生成してしまうためである。10mmを超えると、凝固組織の粗大化が著しいため、永久磁石に製造した場合に保磁力が低下する問題を生じ、さらに緩冷却化が過ぎるために初晶のγ-Feが晶出し、凝固後の相変態によりα-Fe相が原料合金中に残留して、粉碎特性ひいては磁石特性の低下を招来し好ましくない。この観点から、さらに望ましい表面層の厚み範囲は、Ni、Mo、W-Cu、Fe-Ni-Cu、Ni-50Cr、Co-23Cr-12Al-0.5Y、Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y、Ni-22Cr-10Al-1Y、Co-28Cr-4W-3Fe-1C、Co-28Mo-17Cr-3Siの場合は0.5mm、アルミナ、TiN、SiC、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ジルコニア、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5ZrO<sub>2</sub>-2TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.2Si、ZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>-2.5MgO、WC-14CoCr、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-2.5NiCr、ZrO<sub>2</sub>-3.3SiO<sub>2</sub>、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、TiC、ZrC、ZrB<sub>2</sub>の場合は0.1~2mm、WC-Co、WC-27NiCrの場合は0.5~4mmである。

【0026】この発明の希土類磁石用原料合金は、上述の表面層を施した冷却用ロールを用いて製造されるが、その形態は単ロール法によっても双ロール法によっても良い。特に、双ロールを用いる場合には、溶湯の凝固鑄片の両側から進行するためにより均一な柱状晶組織をより厚く形成させることができる。その結果、原料合金の製造効率が向上し、また粉碎特性、磁石特性が向上するという利点がある。

【0027】双ロール法の場合、溶湯の供給方法については、上注ぎ法あるいはタンディッシュを用いる横注ぎ法のいずれであっても良い。ロールのサイズについては、特に限定しないが、製造効率と内部の水冷による冷却効率の観点からは、径が200mm~700mmで、幅が200mm~1000mmであることが望ましい。

【0028】上述のこの発明の冷却用ロールを用いたストリップキャスト法により製造されるR-T-B系磁石用原料合金は、チル晶の生成率が低く均一な柱状晶組織を有する。具体的には、この発明のR-T-B系磁石用原料合金は、図1及び図2に示すごとく、ロール面側表面1近傍に生成するチル晶組織3の平均生成比率が、断面組織における面積比で5%以下で、且つ残部が

10

20

30

40

50



均一な柱状晶組織4を有することを特徴とする。さらに望ましくは平均生成比率が2%以下である。

【0029】ここで、この発明ではチル晶組織の平均生成比率について以下のように定義し、判定する。まず、組織観察用試料として、R-T-B系磁石用原料合金の縦断面組織を観察面に検出させ、偏光顕微鏡を用いて500倍で観察する。組織の検出には、原料合金を樹脂等に埋め込み研磨し、縦断面を仕上げバフ研磨により鏡面状に仕上げたものをそのまま用い、特に腐食液等による検出を要しない。観察には走査型電子顕微鏡の反射電子像を用いても良い。偏光像または反射電子像を用いるのはチル晶組織を鮮明に検出させるためである。

【0030】観察する視野は、ロール面側近傍の断面組織を無作為に選択し、図1及び図2のごとき連続する400mm(500倍で)の縦断面組織写真を撮影する。同時に、例えば50倍程度の低倍率で組織写真を撮影しておき、先に観察した領域に対応する原料合金の総断面積を求めておく。次に、500倍で撮影した組織写真の中で、チル晶組織3を呈する領域の面積を求め、先に求めた総断面積との比をもってチル晶組織の生成比率とする。このような方法で、無作為に抽出した合計10個所の断面組織連続写真についてチル晶の生成比率を求め、チル晶組織の平均生成比率とする。

【0031】また、通常柱状晶の1次デンドライトアーム間隔を柱状晶の粒径(又は短軸方向の粒径)としているが、均一な柱状晶組織とは、柱状晶組織の平均1次デンドライトアーム間隔が3~10 $\mu$ mとなることである。ここで1次デンドライトアーム間隔は次のように定義し、判定する。まず、組織観察用試料として、R-T-B系磁石用原料合金の縦断面組織を観察面に検出させ、通常の光学顕微鏡を用いて200倍で観察する。組織の検出には、原料合金を樹脂等に埋め込み研磨し、縦断面を仕上げバフ研磨により鏡面状に仕上げたものをそのまま用い、特に腐食液等による検出を要しない。

【0032】観察する視野は、ロール面側近傍の断面組織を無作為に10視野選択し、200倍で縦断面組織写真を撮影する。これらの断面組織写真においてロール面側から20mm(写真上実寸)の位置に直線を引き、その直線を横切る1次アームの数をカウントする。その直線の長さに相当する試料実寸をカウントした数で除し、1次デンドライトアーム間隔とする。

【0033】上述の合金組織を有するR-T-B系磁石用原料合金を得るためには、鑄片の厚みが0.1~10mmであることが望ましい。0.1mm未満では冷却効果が過大となり、チル晶の生成比率が5%を超え、また、10mm以上では冷却効果が十分に発揮されず、凝固組織の粗大化や $\alpha$ -Feの生成を招く問題がある。その観点から、さらに望ましい鑄片の厚みは0.2~5mmである。

【0034】上述の方法により製造されるR-T-B系

磁石用原料合金は以下に述べる粉末冶金工程、すなわち、粉碎、磁場中成形、焼結、熱処理を施すことにより、磁石特性の良好な永久磁石に製造される。

【0035】粉碎には、水素化・脱水素による予備粉碎(水素粉碎)を施すことが好ましい。水素化処理は、R-T-B系磁石用原料合金をチャンバ内等で真空状態においた後、水素ガスを導入し、少なくとも5分以上保持した後にもう一度真空に引き、必要に応じてArガス等不活性ガスで置換し、室温まで冷却することによって処理する。水素化処理の後、脱水素処理を施すことにより、予備粉碎を施す。脱水素処理は100℃~600℃で真空中に30分以上保持した後、室温まで冷却することにより処理する。

【0036】上述の予備粉碎後、ジェットミルによる粉碎を施す。粉碎には乾式あるいは湿式のアトライタあるいはボールミルを用いても良い。粉碎後の平均粉末粒度は2~8 $\mu$ mが望ましい。平均粒度が2 $\mu$ m未満の微粉末粒子は粉碎中に酸化されやすく、磁石特性を低下させるために使用できず、結果的に歩留まりの低下を招くという問題がある。平均粒度が8 $\mu$ m超の粗粉末粒子は焼結磁石の結晶粒組織を粗大にするため、保磁力の低下を招くという問題がある。この観点から、より望ましい平均粒度は2~4 $\mu$ mである。

【0037】この発明のR-T-B系磁石用原料合金に上述の一連の粉碎処理を施すことにより、従来材に比べて微粉末の少ない良好な粒度分布特性を有する粉末が得られる。磁場中成形においては、非磁性材料の型、例えばゴム製やオーステナイト系鋼製あるいはマルテンサイト系鋼製の型に上述の方法で得られるR-T-B系磁石用原料合金の粉末を充填し、パルス磁界を印加することによって粉末粒子を配向させた後にプレスにより成形する。またパルス磁界のかわりに静磁界あるいはパルス磁界と静磁界とを組み合わせても良い。

【0038】焼結は、真空中あるいはAr不活性ガス雰囲気中において、1030℃~1150℃で2~4時間処理する。その後必要に応じて450℃~650℃で30~90分の時効熱処理を施すことにより、この発明の永久磁石が製造される。また、この発明により製造された磁石用原料合金はHDDRプロセスへの適用も可能であり、ボンド磁石にも使用可能である。

【0039】

【実施例】

実施例1

表1に示す組成の合金を一旦0.01Torrまで減圧し、Arガスをゲージ圧0.2気圧まで注入した雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解した。この溶湯を用いて図3に示す双ロール急冷装置により急冷凝固鑄片を作製した。図3は急冷凝固装置を模式的に示したもので、溶湯をタンデイスッシュ5上方より注湯し、タンデイスッシュ5内に一旦溜め、注湯するに従って湯面7は次第に上昇

し。タンデイッシュ堰6より溢れ出てロール8に至る。ロール8は予め図中の矢印の方向に回転しており、ロール8により急冷凝固して急冷凝固鑄片9が作製される。

【0040】ロールの直径は600mmで、その基材は銅ベリリウム合金を用い、その表面層の材質は表2及び表5に示すものとした。またロール間のギャップは1～2mmになるように調整した。なお、この実施例は双ロールを使用した場合で説明するが、単ロールを使用した場合でも同様の効果が得られたことを確認した。

【0041】得られた鑄片を3kg/cm<sup>2</sup>のH<sub>2</sub>ガス雰囲気10に2時間保持して水素化处理し、その後真空中500℃で5時間保持して脱水素処理を施し、室温迄冷却することで予備粉碎とした。磁場成形については、得られた粉末をゴム製の型に充填し、30kOeのパルス磁界を瞬間的に印加することにより粉末を配向させた後に静水圧プレスを施した。この成形体を1090℃で3時間で保持して焼結した後、600℃で1時間の時効熟処理を施し、永久磁石を得た。

【0042】この発明の方法により得られた鑄片のチル晶生成率は表3及び表6に示すように、5%以下であり、柱状晶の1次アーム間隔は3.2～7μmとなり、20

粉碎後の微細粉生成率は低く、磁石の最大エネルギー積は比較例と較べて大きく良好であった。

#### 【0043】比較例1

急冷ロールの外周面を改質せずに、基材である銅ベリリウム合金のままのものを用いて、実施例と同様な試験を行った。その結果を比較例として表4に示す。デンライト1次アームの間隔は実施例と同様であったが、チル晶の生成率は5%を超えており、微粉生成率も高く、磁石特性も最大エネルギー積は実施例と比較して小さく劣るものであった。

#### 【0044】比較例2

厚さ50μmのCrメッキにより外周面を改質した急冷ロールを用い、実施例と同様な試験を行った。その結果を表4に示す。Crメッキでは、十分に緩冷却化の効果を得ることができないため、チル晶の生成率が5%を越え、微粉末を生成して歩留まりを低下させる問題があるほか、磁石特性もこの発明の実施例に比較して劣ることが明らかである。

#### 【0045】

【表1】

合金名	(at%)					
	Nd	Pr	Dy	Fe	Co	B
合金1	14.5	0	0	bal	0	6
合金2	9.0	3	2.5	bal	0	6
合金3	14.5	0	0	bal	3	6

#### 【0046】

30 【表2】

区分	ロール名	表面改質の種類	厚み(mm)
本発明1	ロール1	Niメッキ	1
本発明2	ロール2	Niメッキ	2.5
本発明3	ロール3	Niメッキ	5
本発明4	ロール4	Mo溶射	2.5
本発明5	ロール5	Niメッキ アルミナ溶射	0.5(下地) 0.5(最表面)
本発明6	ロール6	Niメッキ TiN溶射	0.5(下地) 1.0(最表面)
本発明7	ロール7	WC-17Co溶射	3
本発明8	ロール8	W-Cu溶射	3
本発明9	ロール9	Niメッキ SiC溶射	0.5(下地) 2(最表面)
本発明10	ロール10	Niメッキ AlN溶射	0.5(下地) 2(最表面)
本発明11	ロール11	Fe-Ni-Cu溶射	4
本発明12	ロール12	Niメッキ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 溶射	0.5(下地) 1(最表面)
本発明13	ロール13	Niメッキ ジルコニア溶射	0.5(下地) 1(最表面)
本発明14	ロール14	SiC-Ni複合溶射 溶射後HIPにより緻密化処理	3
比較例1	ロール15	表面改質なし(銅ベリリウム合金のまま)	
比較例2	ロール16	Crメッキ	0.05

【0047】

【表3】

ロール	合金	チル晶平均 生成率(%)	柱状晶平均 一次アーム 間隔(μm)	微粉末 生成率 (%)	磁石特性		
					Br kG	(BH) <sub>max</sub> MGOe	iHc kOe
ロール1	合金1	2.0	3.2	0.5	14.1	48.7	12.8
ロール2	合金1	0.8	5.0	0.2	14.2	49.4	12.5
ロール3	合金1	0.3	6.1	0.1	14.3	50.1	12.3
ロール4	合金1	0.5	4.8	0.2	14.2	49.3	12.5
ロール5	合金1	0.2	7.0	0.1	14.2	49.2	12.4
ロール6	合金1	0.2	6.2	0.1	14.3	49.9	12.2
ロール7	合金1	1.3	4.2	0.4	14.1	48.8	13.0
ロール8	合金1	1.5	5.1	0.4	14.1	48.6	12.6
ロール9	合金1	0.8	6.1	0.2	14.2	49.1	12.2
ロール10	合金1	0.7	5.9	0.2	14.2	49.3	12.6
ロール11	合金1	1.2	3.8	0.3	14.1	48.7	13.0
ロール12	合金1	0.4	6.2	0.1	14.3	50.2	12.2
ロール13	合金1	0.5	6.0	0.2	14.3	50.0	12.4
ロール14	合金1	1.0	6.3	0.3	14.1	48.5	12.8
ロール2	合金2	0.6	4.1	0.2	12.7	39.4	23.2
ロール2	合金3	0.8	5.5	0.2	14.2	49.2	12.6

【0048】

【表4】

ロール	合金	チル晶平均 生成率(%)	柱状晶平均 一次アーム 間隔(μm)	微粉末 生成率 (%)	磁石特性		
					Br kG	(BH)max MGOe	iHc kOe
ロール15	合金1	9.2	6.1	1.9	13.6	45.3	11.7
ロール15	合金2	14.3	3.8	2.8	12.2	36.4	21.9
ロール15	合金3	10.1	4.9	1.7	13.5	44.8	11.4
ロール16	合金1	7.6	5.5	1.7	13.5	45.0	11.5

【0049】

【表5】

	ロール名	表面改質の種類	厚み (mm)
本	ロール17	Ni-50Cr溶射(wt%)	2.5
	ロール18	Co-23Cr-12Al-0.5Y溶射(wt%)	2.5
	ロール19	Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y溶射(wt%)	2.5
	ロール20	Ni-22Cr-10Al-1Y溶射(wt%)	2.5
	ロール21	Co-28Cr-4W-3Fe-1C溶射(wt%)	2.5
	ロール22	Co-28Mo-17Cr-3Si溶射(wt%)	2.5
	ロール23	WC-12Co溶射(wt%)	1.0
	ロール24	WC-17Co溶射(wt%)	1.0
	ロール25	WC-27Co溶射(wt%)	1.0
	ロール26	WC-27NiCr溶射(wt%)	1.0
発	ロール27	Niメッキ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3TiO <sub>2</sub> 溶射(wt%)	0.5(下地) 0.5(最表面)
	ロール28	Niメッキ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25ZrO <sub>2</sub> -2TiO <sub>2</sub> 溶射(wt%)	0.5(下地) 0.5(最表面)
	ロール29	Niメッキ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -22Si溶射(wt%)	0.5(下地) 0.5(最表面)
	ロール30	Niメッキ ZrO <sub>2</sub> -8Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶射(wt%)	0.5(下地) 0.5(最表面)
	ロール31	Niメッキ ZrO <sub>2</sub> -25MgO溶射(wt%)	0.5(下地) 0.5(最表面)
	ロール32	WC-14CoCr溶射(wt%)	0.2
	ロール33	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -25NiCr溶射(wt%)	0.2
	ロール34	Niメッキ NiCr-40ZrO <sub>2</sub> -40Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5(下地) 0.2(最表面)
	ロール35	Niメッキ Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y-40ZrO <sub>2</sub> - 40Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶射(wt%)	0.5(下地) 0.2(最表面)
	ロール36	Niメッキ ZrO <sub>2</sub> -33SiO <sub>2</sub> 溶射(wt%)	0.5(下地) 0.2(最表面)
明	ロール37	Niメッキ Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 溶射(wt%)	0.5(下地) 0.2(最表面)
	ロール38	Niメッキ TiC溶射(wt%)	0.5(下地) 0.2(最表面)
	ロール39	Niメッキ ZrC溶射(wt%)	0.5(下地) 0.2(最表面)
	ロール40	Niメッキ ZrB <sub>2</sub> 溶射(wt%)	0.5(下地) 0.2(最表面)

【0050】

【表6】

	ロール名	合金	チル晶 平均 生成 率(%)	柱状晶 の平均 1次アーム 間隔( $\mu\text{m}$ )	微粉末 生成 率(%)	磁石特性		
						Br (kG)	(BH) <sub>max</sub> (MG Oe)	iHc (kOe)
本	ロール17	合金1	0.8	5.1	0.2	14.1	49.5	12.6
	ロール18	合金1	0.7	5.2	0.2	14.1	49.4	12.5
	ロール19	合金1	0.9	5.0	0.2	14.0	49.5	12.6
	ロール20	合金1	0.7	5.1	0.2	14.2	49.5	12.4
	ロール21	合金1	0.8	5.0	0.2	14.0	49.3	12.5
	ロール22	合金1	0.7	5.2	0.1	14.1	49.4	12.5
	ロール23	合金1	1.2	4.7	0.3	14.1	49.5	12.6
	ロール24	合金1	1.0	4.5	0.2	14.2	49.8	12.7
	ロール25	合金1	0.9	4.4	0.2	14.2	49.9	12.8
	ロール26	合金1	0.9	4.5	0.2	14.1	49.7	12.7
発	ロール27	合金1	0.5	5.3	0.1	14.0	49.8	12.6
	ロール28	合金1	0.4	5.3	0.1	14.0	49.7	12.5
	ロール29	合金1	0.5	5.2	0.2	14.1	49.8	12.6
	ロール30	合金1	0.4	5.3	0.1	14.2	49.8	12.6
	ロール31	合金1	0.6	5.1	0.2	14.0	49.9	12.7
	ロール32	合金1	1.0	4.4	0.2	14.1	49.7	12.7
	ロール33	合金1	1.1	4.2	0.2	14.1	49.6	12.6
	ロール34	合金1	0.9	4.7	0.2	14.0	49.6	12.4
	ロール35	合金1	0.9	4.6	0.2	14.2	49.7	12.4
	ロール36	合金1	0.8	4.7	0.1	14.1	49.5	12.3
明	ロール37	合金1	0.9	4.9	0.2	14.1	49.2	12.2
	ロール38	合金1	0.9	4.8	0.2	14.0	49.3	12.3
	ロール39	合金1	0.8	4.5	0.2	14.2	49.7	12.6
	ロール40	合金1	0.7	4.9	0.1	14.1	49.2	12.3

## 【0051】

【発明の効果】この発明は、冷却用ロールを用いた急冷凝固法により製造される種々組成のR-T-B系磁石用原料合金の製造に際し、ロール表面に基材よりも熱伝導率の小さな材料による特定厚みの表面層を設けて緩冷却を図ることにより、微細なチル晶組織の生成を抑制でき、その結果、粉碎工程での微粉末の生成を防止して良好な粒度分布の成形用粉末を得ることを可能にした。さらに、その成形用粉末を用いて成形、焼結、時効熱処理を施すことにより、磁石特性の良好なR-T-B系磁石を提供することを可能とした。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】単ロールによるR-T-B系磁石用原料合金の断面偏光顕微鏡組織図である。

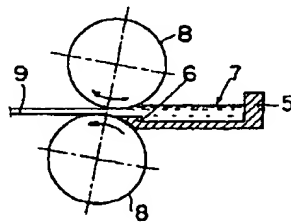
【図2】単ロールによるR-T-B系磁石用原料合金の断面偏光顕微鏡組織図であり、図1の続きである。

【図3】双ロール急冷装置を模式的に示す説明図である。

## 【符号の説明】

- 1 ロール面側
- 2 自由表面側
- 3 チル晶組織
- 4 柱状晶組織
- 5 タンデッシュ
- 6 タンデッシュ堰
- 7 湯面
- 8 急冷ロール
- 9 急冷凝固铸件

【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 前田 尚志  
 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
 住友金属工業株式会社内  
 (72)発明者 徳原 宏樹  
 兵庫県養父郡養父町大藪1062 近畿住特電  
 子株式会社内

(72)発明者 石垣 尚幸  
 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住  
 友特殊金属株式会社山崎製作所内  
 (72)発明者 西尾 浩二  
 和歌山県和歌山市湊1850番地 住金モリコ  
 ー株式会社和歌山事業所内  
 (72)発明者 中村 勝  
 和歌山県和歌山市湊1850番地 住金モリコ  
 ー株式会社和歌山事業所内